

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-266924

(43)Date of publication of application : 28.09.2001

(51)Int.Cl. H01M 8/12  
 C01B 3/38  
 H01M 8/00  
 H01M 8/06  
 H01M 8/10

(21)Application number : 2000-085233

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.2000

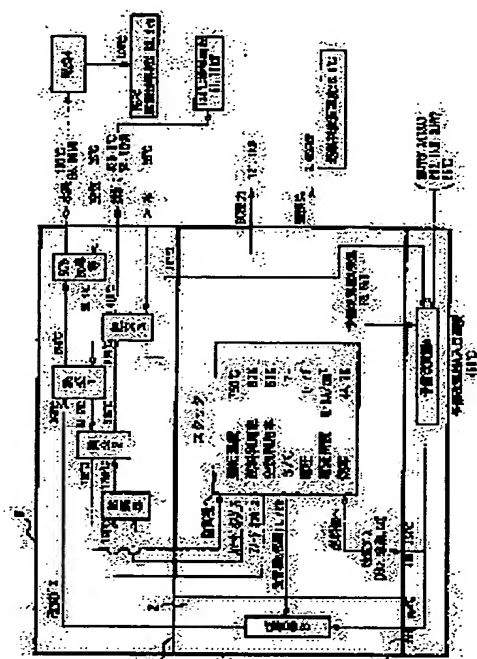
(72)Inventor : ITO KENTARO  
 YASUDA ISAMU

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL SYSTEM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To utilize a residual heat produced from a solid electrolyte fuel cell in a solid electrolyte fuel cell system.

**SOLUTION:** This device is a solid electrolyte fuel cell system that arranges a steam reformer which generates reforming gases whose main component is hydrogen out of hydrocarbon gas in the vicinity of a solid electrolyte type fuel cell arranged in an adiabatic container, and utilizes the residual heat produced from the solid electrolyte fuel cell for heating the steam reformer. By arranging the steam reformer which generates reforming gases whose main component is hydrogen out of hydrocarbon gas in the vicinity of the solid electrolyte type fuel cell arranged in the adiabatic container, utilizing the residual heat produced in the solid electrolyte fuel cell for heating the steam reformer, and in addition, arranging a solid polymer fuel cell outside the adiabatic container on the downstream side of the steam reformer, and it is a hybrid fuel cell system or the like which performs a power generation not only by the solid electrolyte fuel cell but also by the solid polymer fuel cell.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開 2001-266924

(P.2001-266924-A)

(43)公開日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 M 8/12

H 0 1 M 8/12

4G040

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

5H026

H 0 1 M 8/00

H 0 1 M 8/00

A 5H027

8/06

8/06

G

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L

(全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-85233(P2000-85233)

(71)出願人 000220262

(22)出願日 平成12年3月24日(2000.3.24)

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 伊東 健太郎

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 安田 勇

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(74)代理人 100103159

弁理士 加茂 裕邦

Fターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EA07 EB14 EB44

5H026 AA06

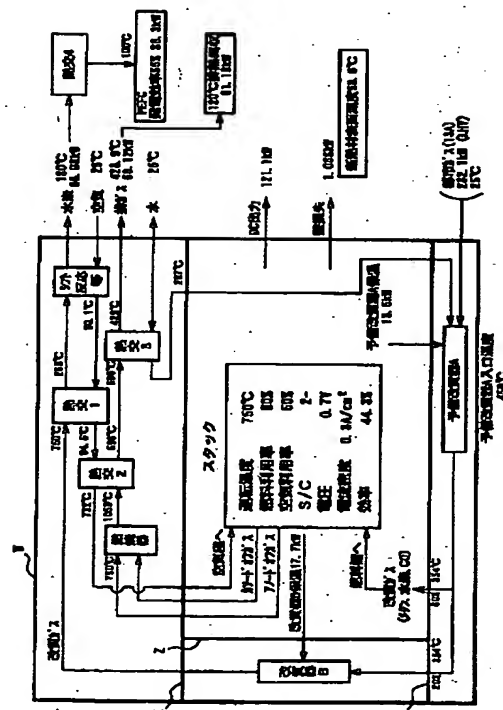
5H027 AA06 BA01 BA08

(54)【発明の名称】固体電解質型燃料電池システム

(57)【要約】

【課題】固体電解質型燃料電池システムにおいて固体電解質型燃料電池で発生する余熱を可及的に利用する。

【解決手段】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置し、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池システム、断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置し、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用し、且つ、該水蒸気改質器の下流側で断熱容器外に固体高分子型燃料電池を配置することにより、固体電解質型燃料電池による発電とともに固体高分子型燃料電池による発電を行うようにしてなることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システム、等。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置し、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 2】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから  $C_2$  以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器 A を配置するとともに、予備水蒸気改質器 A に続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器 B を併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器 A および水蒸気改質器 B の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 3】上記炭化水素ガスが都市ガス、LP ガス又は天然ガスである請求項 1～2 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 4】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置し、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用し、且つ、該水蒸気改質器の下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置することにより、固体電解質型燃料電池による発電とともに固体高分子型燃料電池による発電を行うようにしてなることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システム。

【請求項 5】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから  $C_2$  以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器 A を配置するとともに、予備水蒸気改質器 A に続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器 B を併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器 A および水蒸気改質器 B の加熱に利用し、且つ、水蒸気改質器 B の下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置することにより、固体電解質型燃料電池による発電とともに固体高分子型燃料電池による発電を行うようにしてなることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システム。

【請求項 6】上記炭化水素ガスが都市ガス、LP ガス又は天然ガスである請求項 4～5 のいずれかに記載のハイブリッド型燃料電池システム。

【請求項 7】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから  $C_2$  以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器 A を配置するとともに、予備水蒸気改質器 A に続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器 B を併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器 A および水蒸気改質器

B の加熱に利用し、且つ、水蒸気改質器 B の下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置して両燃料電池で発電することにより、固体電解質型燃料電池の燃料利用率が変化しても、全体の発電効率の変化を補うようにすることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システムの運転方法。

【請求項 8】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから  $C_2$  以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器 A を配置するとともに、予備水蒸気改質器 A に続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器 B を併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器 A および水蒸気改質器 B の加熱に利用し、且つ、水蒸気改質器 B の下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置して両燃料電池で発電することにより、固体電解質型燃料電池の電流密度が変化しても、全体の発電効率の変化を補うようにすることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システムの運転方法。

【請求項 9】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池の余熱を利用した水素製造装置。

【請求項 10】断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから  $C_2$  以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器 A を配置するとともに、予備水蒸気改質器 A に続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器 B を併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器 A および水蒸気改質器 B の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池の余熱を利用した水素製造装置。

【請求項 11】上記炭化水素ガスが都市ガス、LP ガス又は天然ガスである請求項 9～10 のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池の余熱を利用した水素製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池と炭化水素ガスの水蒸気改質器を組み合わせる燃料電池システム、固体電解質型燃料電池と水蒸気改質器と固体高分子型燃料電池を組み合わせるハイブリッド型燃料電池システム、固体電解質型燃料電池と水蒸気改質器と固体高分子型燃料電池を組み合わせるハイブリッド型燃料電池システムの運転方法および固体電解質型燃料電池システムを利用した水素製造装置に関する。なお、本明細書中「システム」とは「装置」を意味するものとして用いている。

## 【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】燃料電池はイオン伝導体すなわち電解質に利用される物質の違いにより固体電解質型(SOFC)、熔融炭酸塩型、リン酸型、固体高分子型(PEFC)などに分類されるが、これら燃料電池はそれぞれ独自の電池システムとして構成される。このうちSOFCは電解質に酸化物イオン( $O^{2-}$ ) 導電体を用いる点に特徴を有するもので、電解質を挟んで負極(アノード=燃料極、以下燃料極という)及び正極(カソード=空気極又は酸素極、以下空気極という)の両電極を配置し、負極側に燃料ガスを供給し、正極側に空気(酸素富化空気を含む)又は酸素を供給して電気化学反応を起こさせることにより電力が取り出される。

【0003】SOFCには平板方式、円筒方式、あるいは一体積層方式などがあるが、図1は平板方式の構造を模式的に示した図である(「燃料電池発電システム」平成5年3月15日、オーム社発行、159頁)。電解質を挟んで燃料極及び空気極が配置され、これらを挟んでセパレータが配置される。電解質が1個の場合(単電池)の電圧は低いため、通常、単電池を複数層積層して構成される。これらの点は、電解質の種類が違う点を除けば、原理的にはPEFCの場合も同様である。なお、単電池を複数層積層した構造体を本明細書及び図面中スタックと指称している。

【0004】図2はSOFCにおける作動原理を説明する図である(同上156頁)。空気導管から供給される空気は空気極で酸化物イオン( $O^{2-}$ )となり、電解質を通して燃料極に至る。ここで燃料ガス導管から供給される燃料ガスと反応して電子を放出し、電気と反応生成物である水等を生成する。燃料ガスとしてはメタン、水素、一酸化炭素(CO)、あるいはこれらの二種以上の混合ガスが用いられる。

【0005】ところが、燃料ガスにメタン以外のエタン、エチレン、プロパン、ブタン等の炭化水素、すなわち炭素数 $C_2$ 以上の炭化水素が含まれていると、燃料極で炭素を生成し、これが電気化学反応を阻害して電池性能を劣化させてしまう。都市ガス、LPガス、あるいは天然ガスなどの燃料ガスには $C_2$ 以上の炭化水素が含まれている。例えば都市ガス13Aの場合、メタン88.5%に加え、エタン4.6%、プロパン5.4%、ブタン1.5%(v o l %, 以下同じ)程度であり、主成分であるメタンに加え、炭素数 $C_2 \sim C_4$ の炭化水素が約11.5%も含まれている。このため、これらをSOFC用の燃料とするには、それらから $C_2$ 以上の炭化水素を除去した燃料ガスに改質しておく必要がある。

【0006】炭化水素の水蒸気改質法は、水蒸気改質器により最終的に水素を主成分とする改質ガスを生成する技術である。ところが、SOFCにおいては水素のほか、メタンおよびCOも燃料となるため、SOFC用の燃料としては $C_2$ 以上の炭化水素が除去されていればよく、水素を主成分とする改質ガスにまで改質する必要は

ない。このため、SOFC用燃料の製造装置としては予備水蒸気改質器が用いられる。予備水蒸気改質器では $C_2$ 以上の炭化水素がメタン、水素、CO等に換えられるので、SOFCには、通常、予備水蒸気改質器のみが用いられる。なお、本明細書中、予備水蒸気改質器で $C_2$ 以上の炭化水素が除去された改質ガスを適宜粗改質ガスと指称し、上記予備水蒸気改質器および上記水蒸気改質器を、それぞれ、適宜略して予備改質器および改質器と指称している。

【0007】図3は、SOFCに予備改質器を配置し、炭化水素ガスとして常温の都市ガス、LPガス、あるいは天然ガス等を用いる場合における態様を示した図である。都市ガスやLPガスには付臭剤としてメルカプタンその他の形の硫黄化合物が含まれているため、脱硫器で脱硫した後、水蒸気とともに予備改質器に供給され、ここで粗改質ガスに換えられる。なお、原料炭化水素ガスが硫黄分を含まないか、既に除去されている場合には脱硫器は必要としない。

【0008】水蒸気改質器での改質反応は吸熱反応であるため、予備改質器では $350 \sim 500^\circ\text{C}$ という温度が必要であり、加熱媒体(加熱源)により間接的に加熱される。一方、SOFCは電池としての作動時に熱を発生する。その作動温度は $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ という高温であるため、上記加熱源としてはSOFCにおける熱を利用することができる。これには、①予備改質器をSOFCスタックの近傍に配置して伝熱により保温する、②カソードオフガス、アノードオフガスにより間接的に加熱するなど適宜の方法が適用できる。

【0009】また、SOFCの動作温度は約 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ であるので、そのような一定作動温度に保持する必要があるが、その温度に保持するために、SOFCに供給する空気をSOFCから排出される利用済み燃料(アノードオフガス)および空気(カソードオフガス)と熱交換することが考えられる。

【0010】この場合、熱交換して温度が下がった燃料(アノードオフガス)および空気(カソードオフガス)は、SOFCを例えばコージェネレーションシステムに組み込んだ場合、そのための熱として利用することができるが、一般にこれらの熱は温度が高いほどその利用形態上の選択性が高くなる。ところが、燃料電池のうち特にSOFCの場合、運転温度が高いにも拘らず、利用可能な熱が熱交換によって低温になっており、利用形態上の選択性を狭めているのが現状である。

【0011】〈例1〉図4は、SOFCに予備改質器を組み込んだ例を示す図である。SOFCスタック、予備改質器、燃焼器、熱交換器1、2(図4中「熱交1、2」)を含めて断熱壁で囲った容器に収容されている。原料燃料ガスとして都市ガス(13A)を用い、SOFCのDC出力121.1kW、運転温度 $750^\circ\text{C}$ 、燃料利用率80%、電圧0.7V、電流密度 $0.3\text{ A/cm}^2$

の運転例である。常温(25℃)の空気は、熱交換器1で熱交換し、SOFCの運転温度750℃まで昇温させてSOFCの空気極へ供給する。加熱源としてはSOFCのアノードオフガスをカソードオフガスで燃焼させて得られた燃焼ガスを用いる。この燃焼は燃焼器中で燃焼触媒を用いた接触反応で行う。

【0012】接触反応で生成した燃焼ガスは1050℃程度となるが、熱交換器1で空気を加熱し、自らは降温して熱交換器1から533℃程度で出る。そして熱交換器2で常温(25℃)の水と熱交換し、熱交換器2から374℃程度の温度で排ガスとして排出される。水は120℃程度に加熱され、水蒸気として予備改質器へ供給され、常温(25℃)で供給される都市ガスの改質用に使用される。予備改質器での改質反応は吸熱反応であるため加熱が必要であるが、加熱源としてはSOFCからの余熱が用いられる。

【0013】SOFCスタックの温度と予備改質器で必要な温度との温度差が大きいため、SOFCスタックの近傍に予備改質器を配置することで、伝熱により予備改質器を加熱して所定温度に保持することができる。この加熱には12.6kW(エンタルピー換算)程度が必要である。図4中ではこの意味で「予備改質器保温」として示しているが、カソードオフガス、アノードオフガス、あるいはその双方により間接的に加熱するようにしてもよい。予備改質器からは温度354℃程度の粗改質ガスが生成される。この粗改質ガスは、 $C_2$ 以上の炭化水素が除去され、その組成はメタン=28%、水素=11%、CO=1%、水蒸気=56%、 $CO_2$ =4%程度であり、SOFCの燃料極へ供給される。

【0014】このとき、SOFCでの発電に伴い発生する余剰熱(余熱)は35kW程度である。そのうち12.6kW程度が予備改質器での都市ガスの改質に使われ、残りの22.3kW程度が外部に熱損失(壁損失)として放出される。供給都市ガスの総熱量は225.7kW程度であるので、この22.3kWという熱損失はシステム全体の熱効率の観点からすると大きな損失になってしまう。なお、このとき、熱交換器2から排出される排ガス温度は374℃程度であるが、これを120℃程度まで熱回収すると、41.8kW程度が熱利用され、本SOFCを例えばコージェネレーションシステムに組み込む場合には、システムで必要な熱源として利用される。

【0015】〈例2〉例1のような外部への熱損失はでき得る限り抑え必要があるが、図5は外部への該熱損失を最小限に抑えてなる例を示す図である。本例2においては、SOFCスタックに供給される空気の温度を583℃程度まで落とす。常温(25℃)の空気を熱交換器1(図5中「熱交1」)で熱交換して583℃程度まで昇温させてSOFCの空気極へ供給する。加熱源としてはSOFCのアノードオフガスをカソードオフガスで燃

焼させて得られた燃焼ガスを用いる。この燃焼は燃焼器で燃焼触媒を用いた接触反応で行われる。

【0016】例2の場合、SOFCによる発電に伴い発生する余剰熱(余熱)は11.6kW程度であり、そのうち10.6kW程度は供給される都市ガスの改質に使われる。残りの1.0kW程度が外部への熱損失(壁損失)となる。このときの排ガス温度は498℃程度であり、120℃程度まで熱回収すると、63.1kW程度が熱として利用される。こうして外部への熱損失を最小限に抑えることができる。

【0017】ところで、例1のケースにおいては、SOFCスタック内において発生した熱のうち22.3kW程度が損失となっている。これに対して、例2のケースでは、SOFCスタックへ供給される空気温度を低くすることによって、SOFCスタック内において発生する余剰熱(余熱)と熱損失(壁損失)を抑え、排ガス温度を高くし、熱をより多く取り出すことができる。しかしそれでも、排ガス温度は約500℃であり、SOFCの運転温度750℃に比べて250℃も低い。のみならず、SOFCスタックにその運転温度より170℃も低い空気を供給することによって生じる温度分布がSOFCスタックに悪影響を与えてしまう。

【0018】また、SOFCを例えばコージェネレーションシステムに組み込む場合には、熱としての利用よりも電力としての需要が多い。この場合には、発電による電力量を可及的に大きくすることが望まれる。そしてこの点は、SOFCをコージェネレーションシステム以外利用分野で用いる場合についても同様である。さらに、電力に加え、余剰熱(余熱)の有効利用として例えば水素を製造できれば、水素はPEFC等の燃料電池の燃料として用いられるほか、各種利用に供し得る基礎原料であるため非常に有用である。

#### 【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような観点を含めて、固体電解質型燃料電池システムにおける上記諸問題を解決するためになされたものであり、固体電解質型燃料電池で発電するとともに、そこで発生する余熱を可及的に利用して水素を製造するようにしてなる固体電解質型燃料電池システムを提供することを目的とする。また、本発明は、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を可及的に利用して水素を製造し、この水素を固体高分子型燃料電池の燃料として利用するようにしてなるハイブリッド型燃料電池システムおよびその運転方法を提供することを目的とし、さらに本発明は、固体電解質型燃料電池システムの余熱を利用した水素製造装置を提供することを目的とする。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は(1)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸

気改質器を配置し、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池システムを提供する。

【0021】本発明は(2)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから $C_2$ 以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器Aを配置するとともに、予備水蒸気改質器Aに続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器Bを併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器Aおよび水蒸気改質器Bの加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池システムを提供する。

【0022】本発明は(3)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置し、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用し、且つ、該水蒸気改質器の下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置することにより、固体電解質型燃料電池による発電とともに固体高分子質型燃料電池による発電を行うようにしてなることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システムを提供する。

【0023】本発明は(4)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから $C_2$ 以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器Aを配置するとともに、予備水蒸気改質器Aに続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器Bを併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器Aおよび水蒸気改質器Bの加熱に利用し、且つ、水蒸気改質器Bの下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置することにより、固体電解質型燃料電池による発電とともに固体高分子質型燃料電池による発電を行うようにしてなることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システムを提供する。

【0024】本発明は(5)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから $C_2$ 以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器Aを配置するとともに、予備水蒸気改質器Aに続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器Bを併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器Aおよび水蒸気改質器Bの加熱に利用し、且つ、水蒸気改質器Bの下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置して両燃料電池で発電することにより、固体電解質型燃料電池の燃料利用率が変化しても、全体の発電効率の変化を補うようにすることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システムの運転方法を提供する。

【0025】本発明は(6)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから $C_2$ 以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器Aを配置するとともに、予備水蒸気改質器Aに続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器Bを併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器Aおよび水蒸気改質器Bの加熱に利用し、且つ、水蒸気改質器Bの下流側で断熱容器外に固体高分子質型燃料電池を配置して両燃料電池で発電することにより、固体電解質型燃料電池の電流密度が変化しても、全体の発電効率の変化を補うようにすることを特徴とするハイブリッド型燃料電池システムの運転方法を提供する。

【0026】本発明は(7)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を配置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を該水蒸気改質器の加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池の余熱を利用した水素製造装置を提供する。

【0027】本発明は(8)断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池に炭化水素ガスから $C_2$ 以上の炭化水素を除去した粗改質ガスを生成させる予備水蒸気改質器Aを配置するとともに、予備水蒸気改質器Aに続き、固体電解質型燃料電池の近傍に水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器Bを併置して、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を予備水蒸気改質器Aおよび水蒸気改質器Bの加熱に利用するようにしてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池の余熱を利用した水素製造装置を提供する。

#### 【0028】

【発明の実施の形態】本発明においては、断熱容器内に配置された固体電解質型燃料電池(SOFC)の近傍に炭化水素ガスから水素を主成分とする改質ガスを生成させる水蒸気改質器を併置する。SOFCの近傍に同じく断熱容器内に配置された水蒸気改質器を併置することで、SOFCの余熱が伝熱により該水蒸気改質器へ伝えられる。これにより、SOFCによる発電を行うとともに、SOFCの余熱を水蒸気改質器により効率的に利用して水素を製造する。

【0029】また、本発明においては、上記構成に加えて、水蒸気改質器の下流側で且つ断熱容器外に固体高分子質型燃料電池(PEFC)を設置する。これによりSOFCによる発電を行うとともに、PEFCでも発電する。これによれば、炭化水素ガスのエネルギーを可及的に電力に変換できるため、発電システム全体としての発電効率を格段に向上させることができる。水蒸気改質器には改質触媒、例えばアルミナ等の担体にNi、Ru等の金属を担持した触媒が充填される。

【0030】炭化水素ガスとしては各種炭化水素ガスを



用いることができるが、好ましくは都市ガス、LPガスあるいは天然ガスなどが用いられる。前述のとおり、SOF C用の燃料は、 $C_2$ 以上の炭化水素を除去しておく必要があるため、都市ガス、LPガスあるいは天然ガスなどを燃料とする場合には予備水蒸気改質器により粗改質ガスに改質して用いる。この熱源としてSOF Cの余熱を用いることができる。炭化水素ガスが、例えば $C_2$ 以上の炭化水素を含まないメタンガスの場合には、予備改質器に代えて熱交換器を用いる。この場合にも、その熱源としてSOF Cの余熱を利用することができる。

【0031】以下、本発明の具体的態様を実施例とともにさらに説明する。なお、関連する図において、各流体の配管には適宜弁等が配置されるが、図中で記載は省略している。

【0032】《実施例1》図6は、SOF C（電解質には安定化ジルコニアを使用した）に対して、炭化水素ガス（都市ガス、脱硫済み）の予備改質器Aに加えて、水蒸気改質器B（図6中「改質器B」）を併置した例を示す図である。SOF Cスタックの仕様は図6中に記載のとおりである。図6のとおり、断熱容器W内にSOF Cのスタック、触媒燃焼器（図6中「燃焼器」）、熱交換器1～3（図6中「熱交1～3」）、シフト反応器等（図6中「シフト反応等」）。なお、シフト反応だけでは水素中のCOを除去できない場合には、選択酸化器等をつけ加える）、予備改質器Aおよび改質器Bを配置する。断熱容器Wの器壁は断熱材を充填した2重層として構成した。触媒燃焼器にはPt等の貴金属触媒（本実施例1ではアルミナにPdを担持した触媒を用いた。実施例2も同じ）が充填され、予備改質器Aおよび改質器Bにはアルミナ等の担体にNi、Ru等の金属を担持した触媒が充填されている（本実施例1ではアルミナにNiを担持した触媒を用いた。実施例2も同じ）。

【0033】図6中、XはSOF Cスタックを配置した部分と触媒燃焼器、熱交換器1～3およびシフト反応器等を収容した部分とを隔てる隔壁、YはSOF Cスタックを配置した部分と予備改質器Aを収容した部分とを隔てる隔壁、ZはSOF Cスタックを配置した部分と改質器Bを収容した部分とを隔てる隔壁である。隔壁YおよびZは、それぞれ、SOF Cスタックの熱を予備改質器Aおよび改質器Bへ伝える必要があるため、熱伝導率の良好な材料、例えば銅（合金を含む）製、アルミニウム（合金を含む）製、あるいは鉄（ステンレス鋼等その合金を含む）製等の材料で構成される（本実施例1ではステンレス鋼を用いた。実施例2も同じ）。

【0034】前記例1～2の場合と同様、SOF CをDC出力121.1kW（この値から本システムに必要なエアブローその他の補機動力等に要する電力量を差し引いた電力量がSOF Cの発電量に相当する）、運転温度750℃、発電効率44.3%とし、操作上の設定条件として、燃料利用率80%、電圧0.7V、電流密

度0.3A/cm<sup>2</sup>、供給する都市ガスのうち（予備改質器Aを経由して）80%をSOF Cスタックに供給し、20%を改質器Bに供給した。発電に伴い発生する余剰熱は32.3kW、そのうち13.5kWが予備改質器Aの温度保持に使われ、17.7kWがスタックに隣接する改質器Bの温度保持に使われる。

【0035】そして、残りの1.1kWが外部への熱損失となる（32.3-13.5-17.7=1.1kW）。この熱損失は例2の場合とほぼ同等であるが、本実施例1ではスタックからの熱を17.7kWだけ利用することで、66.1kWの水素を得ることができる。こうして得られた水素は、不飽和結合への水素添加用、酸水素炎用その他各種用途に使用されるが、PEFC用の燃料としても使用することができる。

【0036】《実施例2》図7は、実施例1のようにして得られた水素をPEFC用の燃料として使用した例である。改質器Bに続きPEFCを連結する。実施例1（前記例1～2も同じ）の場合と同様、SOF CをDC出力121.1kW、運転温度750℃、発電効率44.3%とし、操作上の設定条件として、燃料利用率80%、電圧0.7V、電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、供給する都市ガスのうち（予備改質器Aを経由して）80%をSOF Cスタックに供給し、20%を改質器Bに供給した。

【0037】図7のとおり、改質器Bから熱交換器1（図7中「熱交1」）、シフト反応器等を経て180℃の水素が得られるが、これをPEFCでの発電に利用する。PEFCの作動温度は70～100℃程度であるため、熱交換器4（図7中「熱交4」）によりその作動温度に冷却し、PEFCの燃料極に供給する。空気極へ供給する空気としては順次シフト反応器等、熱交換器1および熱交換器2'（図7中「熱交2'」）により加熱された732℃程度の空気を用いる。例えばコージェネレーションシステムなどでは、熱としての利用よりも電力としての需要が多いが、本実施例2によれば発電による電力量を可及的に大きくすることができる。

【0038】本実施例2でのSOF Cの都市ガススペースの発電効率は44.3%である。改質器Bにより得られる水素は燃焼熱に換算して66.1kWである。したがって、PEFCでの水素ベースの発電効率が55%の場合、36.3kWの発電ができる。すなわち、例2（図5）のようにSOF Cのみの運転と比べると、SOF Cの発電効率を変えずに、その余剰熱（余熱）を利用して36.3kWの発電ができる。このときSOF CとPEFCを合わせた発電能力は135.3kWであり、都市ガススペースの発電効率は48.3%にも及んでいる。

【0039】以上は、全都市ガスのうち20%を改質器Bに通した場合であるが、表1は、改質比率、燃料利用率、空気利用率、電流密度等の各種運転条件を変動させた場合の効果を示したものである。表1には実施例1に

10

20

30

40

50



おける諸条件も併せて記載している。表1のとおり、全都市ガスのうち改質器Bに回す比率、すなわち改質比率を10%から20%、30%、40%へと増やすと、SOF CとPEFCの個別の発電効率はそれぞれ44.3%、55.0%と変わらないが、PEFCでの発電量が\*

\*16.2kW、36.3kW、62.3kW、96.9kWと増えるため、全体としての発電効率を高くすることができる。

【0040】

【表 1】

操作条件等	単位	改質比率				燃料利用率			空気利用率			電流密度		
スタック運転温度	℃	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
燃料利用率 (U <sub>f</sub> )	%	80	80	80	80	70	80	90	80	80	80	80	80	80
空気利用率 (U <sub>a</sub> )	%	50	50	50	50	50	50	50	40	50	50	50	50	50
電圧	V	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8
電流密度	A/cm <sup>2</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2
改質比率	%	10	20	30	40	20	20	20	20	20	20	32	20	4
SOF C (発電量)	kW	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	114	100	76
発電効率 (都市ガスベース)	%	44.3	44.3	44.3	44.3	38.8	44.3	49.8	44.3	44.3	44.3	38.0	44.3	50.6
PEFC (発電量)	kW	16.2	36.3	62.3	96.9	41.6	36.3	32.3	36.3	36.3	36.3	91.0	36.3	4.0
発電効率 (水素ベース)	%	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
総発電量	kW	116.2	136.3	162.3	196.9	141.6	136.3	132.3	136.3	136.3	136.3	205.0	136.3	80.0
発電効率 (都市ガスベース)	%	46.3	48.3	50.8	52.8	48.9	48.3	52.8	48.3	48.3	48.3	46.4	48.3	51.2
排熱回収量 (120℃)	kW	58.1	51.9	43.7	32.9	78.3	51.9	31.0	48.7	51.9	53.8	79.3	51.9	28.7
(排ガス温度)	℃	467.2	428.9	378.3	310.6	565.9	428.9	311.0	364.0	428.9	486.3	470.5	428.9	381.0
熱電エネルギー総和 (総合効率)	kW	174.3	188.2	206.0	229.8	219.8	188.2	163.3	185.0	188.2	190.2	284.3	188.2	108.7
	%	89.4	86.5	83.5	80.6	87.9	86.5	64.9	65.3	66.5	67.2	64.0	66.5	69.5
触媒温度	℃	1049.8	1049.8	1049.8	1049.8	1238.5	1049.8	888.9	1002.9	1049.8	1092.0	1049.8	1049.8	1049.8
スタック入口空気温度	℃	651.6	731.8	837.0	973.0	838.3	731.8	656.4	740.3	731.8	727.5	731.5	731.8	742.0
余熱 (余熱)	kW	142.1	153.4	168.3	188.0	158.2	163.4	150.8	154.2	163.4	153.3	203.9	153.4	102.9
予備改質器A保溫	kW	12.2	13.5	15.6	18.2	15.7	13.5	11.9	14.2	13.5	13.4	20.3	13.5	7.8
改質器B保溫	kW	7.9	17.7	30.4	47.3	20.3	17.7	15.8	17.7	17.7	17.7	44.4	17.7	2.0
燃損失 (燃損失)	kW	1.0	1.1	1.2	1.3	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2
DC出力	kW	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1	138.0	121.1	92.0

(備考) 改質比率=全都市ガスのうち改質器Bに回す比率、総発電量=SOF C(発電量)+PEFC(発電量)、熱電エネルギー総和=総発電量+排熱回収量

【0041】一方、SOF Cの燃料利用率を、例えば90%から80%へ、80%から70%へと低くすると、SOF Cでの発電効率は49.8%から44.3%へ、44.3%から38.8%へと低くなり、ともに5.5%低くなるが、SOF CとPEFCを合わせた全体の発電効率(総発電量)は全都市ガスベースで52.8%から48.3%へ、48.3%から43.9%へと、それぞれ4.5%、4.4%しか下がらない。このようにSOF Cに合わせて改質器B、その下流側にPEFCを設置することにより、SOF Cの運転条件による発電効率の変化を補い、緩和させることができる。

【0042】また、取り出す電流密度を0.2A/cm<sup>2</sup>から0.3A/cm<sup>2</sup>へ、0.3A/cm<sup>2</sup>から0.4A/cm<sup>2</sup>へと上げると、SOF Cの発電効率が50.6%から44.3%へ、44.3%から38.0%へと、それぞれ6.3%、6.3%下がるのに対し、全体の発電効率は51.2%から48.3%へ、48.3%から46.4%へと、それぞれ2.9%、1.9%しか下がらない。このように、取り出す電流密度を変動させることにより、燃料利用率の場合と同じように、SOF Cの運転条件による発電効率の変化を補い、緩和させることができる。このときには、改質器Bへ回す燃料を4%から20%へ、20%から32%へと増加させ、SO

FCスタックへ導入する空気温度を一定に保っている。このように、SOF Cと改質器Bとの燃料供給量の比率を調節することにより、スタックへ導入する空気温度を制御し、システム全体としての発電効率および熱効率を最適化することができる。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、固体電解質型燃料電池に対して炭化水素ガスの水蒸気改質器を併置することにより、固体電解質型燃料電池で発生する余熱を可及的に利用して水素を製造することができる。また、該水素を製造する改質器の下流側に該水素を利用する固体高分子型燃料電池を併置することにより発電量を可及的に増加させることができ、また固体電解質型燃料電池の運転条件による総合発電効率の変化を補い、緩和させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】SOF Cの構造を模式的に示した図(平板方式)。

【図2】SOF Cの作動原理を説明する図。

【図3】SOF Cに予備改質器を配置し、炭化水素ガスとして常温の都市ガス、LPガス等を用いる場合における態様を示した図。

【図4】SOF Cに予備改質器を組み込んでなる例を示

【図5】図4において外部への損失熱を最小限に抑えてなる例を示す図。

【図7】図6のようにして得られた水素をPEFCの燃料として使用する例を示す図（本発明の例）。

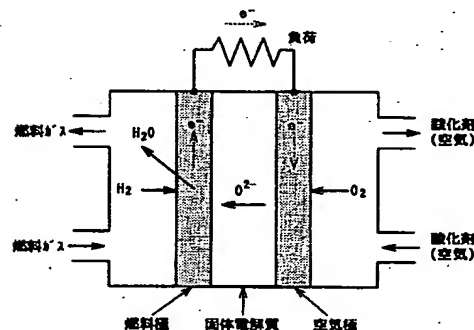
【符号の説明】

X: SOFCスタックを配置した部分と燃焼器、熱交換器1～3およびシフト反応器を収容した部分とを隔てる隔壁

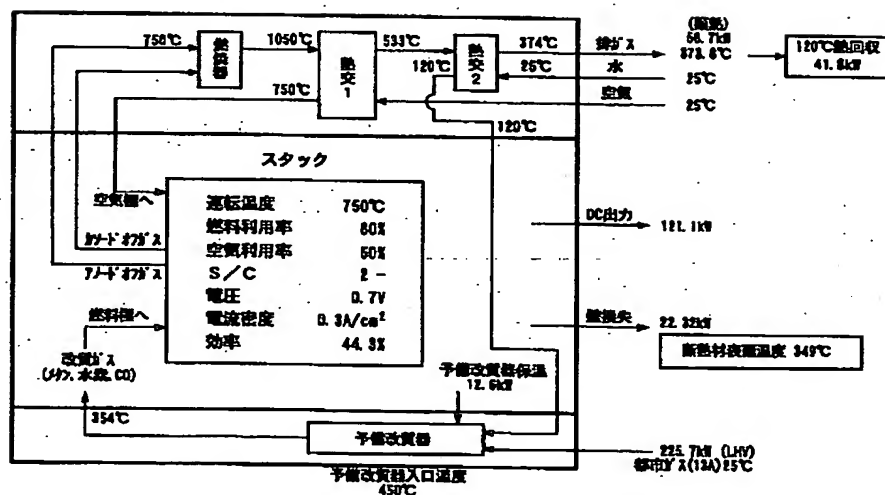
Y: SOFCスタックを配置した部分と予備改質器Aを収容した部分とを隔てる隔壁

Z: SOFCスタックを配置した部分と改質器Bを収容した部分とを隔てる隔壁

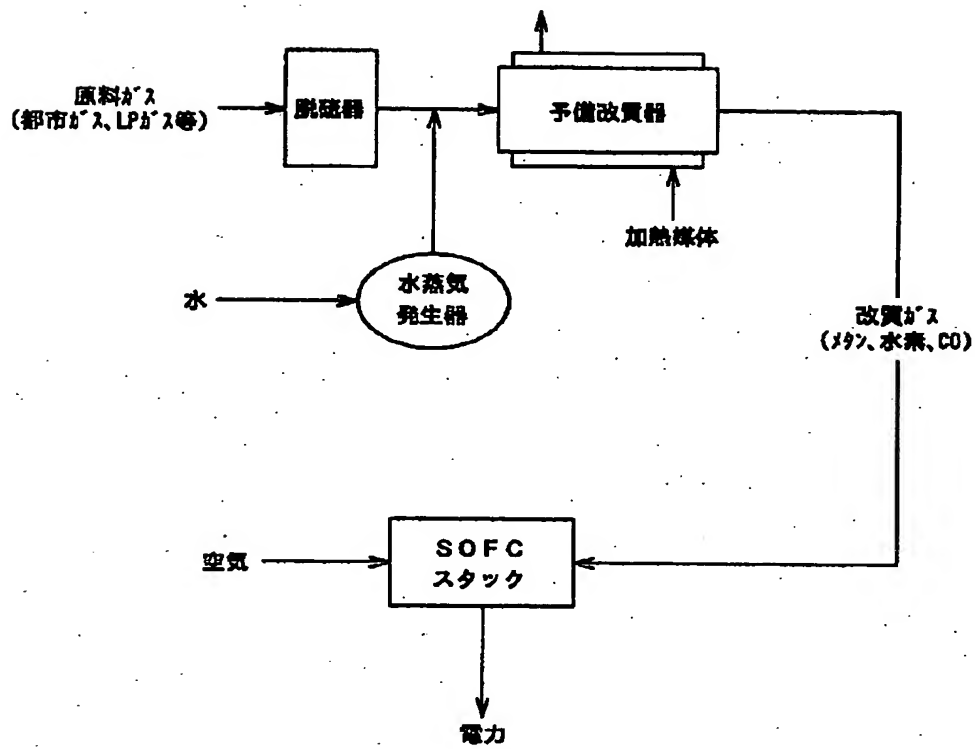
【图2】



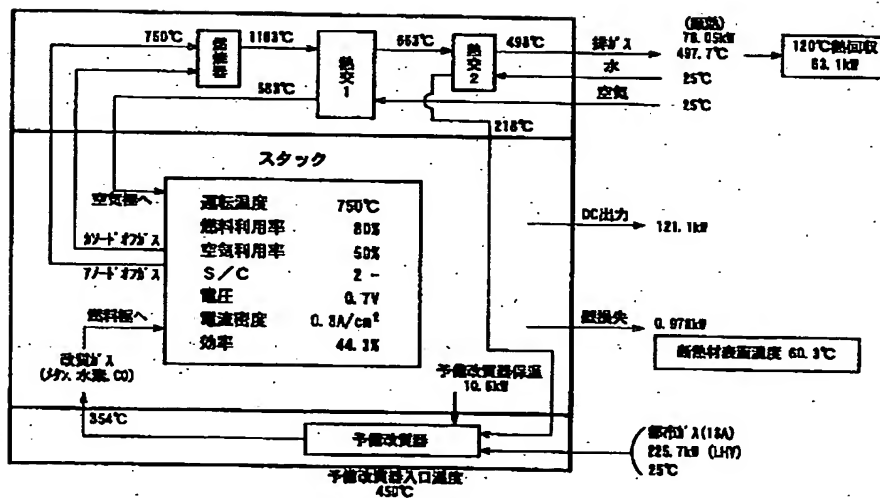
【図 4】



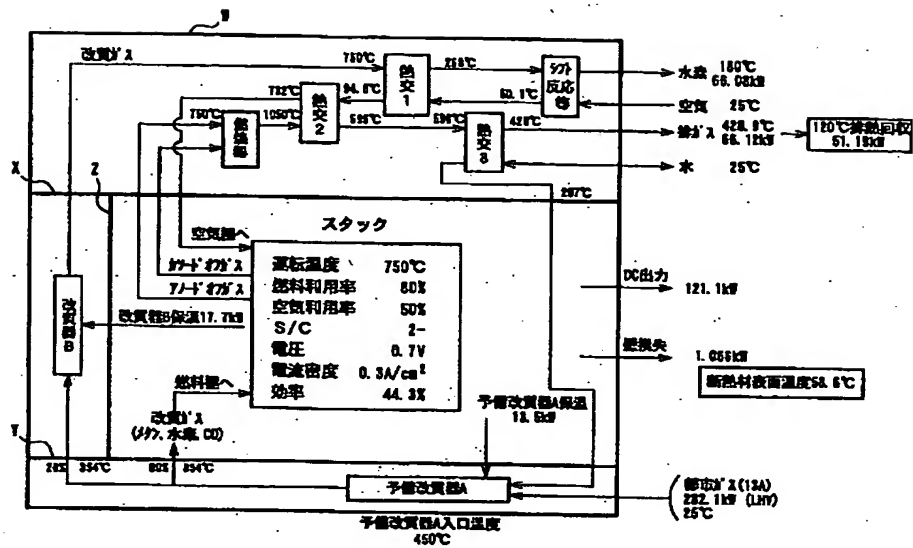
【図3】



【図5】



【図6】



【図7】

